

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—155035

⑤ Int. Cl.³
C 03 B 37/00
C 03 C 3/06
25/00
// G 02 B 5/14

識別記号

庁内整理番号
7730—4G
6674—4G
8017—4G
7529—2H

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月1日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 光伝送用ファイバ及びその製造方法

① 特 願 昭55—55765
② 出 願 昭55(1980)4月25日
⑦ 発 明 者 河内正夫
茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内
⑧ 発 明 者 黒崎四郎

横浜市戸塚区田谷町1番地住友
電気工業株式会社横浜製作所内
⑩ 発 明 者 田中茂
横浜市戸塚区田谷町1番地住友
電気工業株式会社横浜製作所内
⑪ 出 願 人 日本電信電話公社
⑫ 出 願 人 住友電気工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地
⑬ 代 理 人 弁理士 上代哲司

明 細 書

1. 発明の名称

光伝送用ファイバ及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 高屈折率部分がCeの酸化物を含有する高純度シリカ・ガラス又はCeの酸化物と若干のアルカリ金属の酸化物を含有する高純度シリカ・ガラスからなり、低屈折率部分がプラスチック(シリコン樹脂若しくはフッ素樹脂)又は $B_2O_3-SiO_2$ 、 $B_2O_3-SiO_2$ 、 $F-SiO_2$ 、 $P_2O_5-F-SiO_2$ の群の中のいずれかの低屈折率シリカ・ガラスからなることを特徴とする光伝送用ファイバ。

(2) 高屈折率部分がCeの酸化物を含有する高純度シリカ・ガラス又はCeの酸化物と若干のアルカリ金属の酸化物を含有する高純度シリカ・ガラスからなり、低屈折率部分が $B_2O_3-SiO_2$ 、 $B_2O_3-SiO_2$ 、 $F-SiO_2$ 、 $P_2O_5-F-SiO_2$ のいずれかのガラスからなり、該低屈折率部分の外側にさらに石英ガラス及び又は TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 等をドープしたシリカ・ガラスを設けることを特徴とする光伝送用ファイ

バ、

(3) 分相ガラスから作る又は合成ガラス微粉末体から作る遷移金属等の不純物の少い多孔質ガラスの連結した微細孔内に、セリウム化合物を半径方向に所定の濃度分布になるよう析出させた後、次いで真空乾燥し、さらに真空又はHeガス中又は乾燥空気又は酸素ガス中所定の圧力下で加熱し、セリウム化合物を分解させ酸化セリウムとし、微細孔をつよして透明のガラスを作ることとを特徴とする光伝送用ファイバの製造方法。

(4) 水或はエタノール等のアルコールの中に $Ce(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 5H_2O$ 、 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \cdot 5H_2O$ 等を溶解したスタッフィング液に連結した微細孔を有する前記多孔質ガラス体を浸漬しスタッフィングを行い、その後必要に応じエチルエーテル等の不溶性の溶媒に浸漬し析出を行い、さらにエタノール-エチルエーテル等の若干の溶解度を有する溶液に浸漬し該多孔質ガラス体の外側よりスタッフィング剤を除去してゆき、さらにまたエチルエーテル等の不溶性の溶媒に浸漬

して再析出を行うことにより、セリウム化合物を半径方向に所定の濃度分布に析出させることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の光伝送用ファイバの製造方法。

(5) 水の中に $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等を溶かしたスタフティング液に前記多孔質ガラス体を浸漬しスタフティングを行い、その後必要に応じさらにアンモニア水等のアルカリ性溶液に浸漬して前記スタフティング剤を析出させ、さらに HNO_3 水等の溶液に浸漬して該多孔質ガラス体の外側よりスタフティング剤を除去してゆき、さらにまたアンモニア水等のアルカリ性溶液に浸漬して再析出を行うことによりセリウム化合物を半径方向に所定の濃度分布に析出させることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の光伝送用ファイバの製造方法。

(6) Si, 必要に応じ B, P, Sb の水素化合物、有機化合物、ハロゲン化合物をガスとして酸素素炎の如き火炎の中に送り込み、酸化物ガラスを作る時に、同時に $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

- 3 -

放射線損傷により生じる電子や正孔が Ce^{4+} の電子捕獲中心 Ce^{4+} の正孔捕獲中心にトラップされるようにして格子欠陥に捕えられなくして（構造欠陥はそのままの状態に保ち）、着色しにくくしている。

しかしこのような窓ガラスの組成は、出発原料として高純度化しにくい化合物を用いており、また光の伝わる長さという点でオーダーが $10^3 \sim 10^4$ も異なるので放射線による損失の増加が大きすぎて ($< 10 \text{ dB/km}$ at 10^4 R/hr)、光伝送用ファイバとして不相当である。

本発明は、 Ce^{4+} の電子捕獲中心としての作用、 Ce^{4+} の正孔捕獲中心としての作用そして電子や正孔がこれらにトラップされても伝送損失の増加は小さいという効果はそのまま生かして、しかもベース・ガラスとしては出来る限り構造欠陥の小さいガラスを作ることにより即ち $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ を 0.001 ~ 1% 含有させた SiO_2 のガラスを作り、それをコアとするファイバを作ることにより、放射線環境下でも伝送損失の増加の小さな光伝送用ファイバ

- 5 -

特開昭56-155035 (2)

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を霧状にして火炎の中に送り込み、 Ce_2O_3 及び CeO_2 をドーブした酸化物ガラス微粉末を作り、それを粉末状又はガラス状において積層させることを特徴とする光伝送用ファイバの製造方法。

8 発明の詳細な説明

本発明は、放射線環境下において伝送損失の増加の小さい光伝送用ファイバ及びその製造方法に關するものである。

放射線の小さな環境下では低損失の光伝送用ファイバが既に作られて実用化している。しかしこれらのファイバは γ 線等の放射線環境化では伝送損失の増加が大きく、使いものにならない。その中でも損失増加の小さなものは SiH_4 を酸化して作った SiO_2 ガラスをコアとしシリコン樹脂をクラッドとするプラスチック・クラディング・ファイバである。しかしこれでも 10^4 R 程度の γ 照射があると 100 dB/km ($\lambda = 0.85 \mu$) 程度の損失が増加する。

一方放射線環境下の窓ガラスとしては、 CeO_2 や Sb_2O_3 をドーブしたガラスを用いることにより、

- 4 -

を提供するものである。

以下本発明について説明する。

光の集中して進むガラスには $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ を 0.001 ~ 1% 含む SiO_2 ガラスを用いるが、これは $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ が 0.001% 以下であると Ce^{4+} Ce^{4+} の中心が希はくでありすぎる為に電子や正孔が構造欠陥に捕えられて伝送損失が増加するし、1% 以上あると Ce^{4+} Ce^{4+} の紫外部の吸収の影響による損失増加があるからである。なお波長 10μ 以上で用いる時には紫外部の吸収の影響は小さいので最大 2% まで可能である。

このようなコア・ガラスの屈折率は石英ガラスのそれに近く（若干高くはあるが）、従ってクラッドとしてはシリコン樹脂やフッ素樹脂等のプラスチックを用いるか或は B_2O_3 -F, P_2O_5 -F- SiO_2 , B_2O_3 - SiO_2 -F- SiO_2 の如き石英ガラスのそれよりも低屈折率のガラスを用いる。後者の場合耐水性や強度を増す為にさらにその外側に SiO_2 や TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 等をドーブした SiO_2 ガラスを設けるとよい。

- 6 -

これらガラス・ファイバ上には、プレフォームからファイバを溶融紡糸した直後に耐射線劣化の小さいポリイミド系やエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を一次コートする。もちろんプラスチック・クラディング・ファイバを作る時にはシリコン樹脂やフッ素樹脂を紡糸直後に塗布焼付して作る。これら一次被覆の上にはさらに補強の為にエチレン・プロピレン・ゴムや架橋ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を2次被覆する。電子線照射後伝送損失が増加する時には適当な温度で熱処理を施せばよい。

次に本発明のガラスの製造方法について述べる。その一つの方法はモレキュラー・スタッフィング法であり、もう一つの方法は火炎酸化（又は火炎加水分解）を用いたVAD又はO-CVD法である。まずモレキュラー・スタッフィング法の利用した場合を説明する。 $(K_2O)-Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ ガラス棒を作り、これを熱処理により分相^相させてその後高温の酸に浸してリーチングすることにより多孔質ガラスを作るか又は合成ガラス微粉末の積層体を作

-7-

成は、前述のスタッフィング後、必要に応じアンモニア水等のアルカリ性溶液に浸して前記スタッフィング剤を析出させ、さらに HNO_3 水等の溶液につけて外周部よりスタッフィング剤をアン・スタッフィングしてゆき、さらにまたアンモニア水等のアルカリ性溶液に浸して再析出を行うことによりセリウム化合物を所定の濃度分布に析出させることも出来る。セリウムの酸化物のみでは多孔質ガラスをコラプスしてもスケルトンと融合しあわない時には若干のアルカリを入れるとよい。これにはスタッフィング液に $LiNO_3$ 、 $NaNO_3$ 、 KNO_3 、 $RbNO_3$ 、 $CsNO_3$ を若干量加えておくとよい。

もう一つの方法について説明する。ベース・ガラスの出発の原料としては SiH_4 として説明を行うが、^ば SiH_4 もこれらに限定されるものではなく、 $Si(OC_2H_5)_4$ の如き有機化合物 $SiCl_4$ の如きハロゲン化合物又は B_2H_6 、 PH_3 、 SbH_3 の如きB、P、Sb等放射線環境下で伝送損失の増加をそれ程大きくしないものはドーパ剤として用いてもよい。

第1図において、酸水素バーナー(1)の中に燃焼

り必要に応じ予備焼結を行って気孔率を調整した後セリウム化合物を半径方向に所定の濃度分布になるように析出させた後、次いで真空乾燥し、さらに真空又はHe中又は乾燥空気又は酸素ガス中所定の圧力下で加熱昇温してゆき、前記セリウム化合物を分解させ酸化セリウムとしてさらに高温加熱して微細孔をつぶして透明ガラスの棒プレフォームを作る。

ここで析出させる方法としては次のようにすればよい。水成はエタノール等のアルコール中に $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6 \cdot 2H_2O$ 、 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$ 等をととした高温のスタッフィング液に前記多孔質ガラス体を浸してスタッフィングを行い、その後必要に応じエチル・エーテル等の不溶性溶媒に浸漬して析出を行い、さらにエチル・エーテル・エタノール等の若干の溶解度を有する溶液に浸漬し前記多孔質ガラス体の外側よりアン・スタッフィングを行い、さらにまたエチル・エーテル等の不溶性の溶媒に浸して再析出を行うことによりセリウム化合物を所定の濃度分布に析出させる。

-8-

用 H_2 ガス、Oガスを送りこみ火炎(2)を作り、この中に例えばHeガス等できしゃくした SiH_4 ガスをバーナー(1)をへて送り込むようにすると $SiH_4 + 2O$

$SiO_2 + 2H_2O$ により SiO_2 のガラス微粒子が出来るが、この時に同時に噴出ノズル(4)よりCe化合物の水溶液をキリ状(5)に送り出し、ガラス微粒子中又はその外側に Ce_2O_3 、 CeO_2 を含むガラス微粒子(6)としてターゲット(7)上に積層させ、ガラス体又は透明ガラス体(8)を作る。噴出ノズルには必要に応じ流用ガス(9)を送り、そして圧縮用ガス(10)を水溶液容器(11)中の水溶液(12)を配管(13)を通じて送り込み、噴出ノズルでキリ状水溶液(14)を作る。ここで用いる水溶液としては、溶解度が大きいという点から、硝酸セリウム $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6 \cdot 2H_2O$ 又は硝酸セリウムアンモニウム $Ce(NO_3)_3 \cdot NH_4NO_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 等を溶解したものがよいが、これらに限定されるものではない。ターゲット(7)及びガラス体(8)の外表面部及びガラス微粒子(6)の温度が高い時には透明状のガラス体(8)が得られるが、これら温度が低い時にはガラス体(8)は粉末状とし

-10-

特開昭56-155035(4)

て積層される。粉末体として得られた時にはこれらは後に高温炉内で昇温して焼結し透明ガラス体とすることが出来る。

またここではVAD法で説明を行ったが、必ずしもこれらに限られるものではなく第一図の変形やO-CVD法でも可能である。

このようにして得た透明ガラス棒は引き伸ばして適当な太さのガラス棒とし、次にこの外側に B_2O_3 - SiO_2 又は P_2O_5 - $F-SiO_2$ 又は $F-SiO_2$ 又は B_2O_3 - $F-SiO_2$ のクラッド用ガラスをO-CVDによって積層する。必要に応じこの外側にはO-CVDにより保護用として SiO_2 又は ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 HfO_2 等をフープした SiO_2 を積層出来る。

或はM-CVDにより石英パイプの内側に B_2O_3 - SiO_2 又は P_2O_5 - $F-SiO_2$ 又は $F-SiO_2$ 又は B_2O_3 - $F-SiO_2$ のクラッド用ガラスを設け、この中にロッドインーチューブとしてプレフォームを作ることが出来る。

次に本発明の一実施例について述べる。

第1図の方法においてキリ状水溶液(4)として

-11-

10wt%の $Ce(NH_4)_3$ 水溶液を $Ce(NH_4)_3$ として 8×10^{-4} mol/minの速度で供給し、 $H_2: 20$ /min、 $O_2: 40$ /min、 $SiH_4: 112$ /minでバーナー(11)に原料を供給して15mmφのガラス棒(14)を作った。

これを10mmφに引き伸ばし12φ×14φのパイプ内にM-CVDにより B_2O_3 - $F-SiO_2$ を1mmφで積層したパイプ内に挿入しコラップスして14mmφのプリフォームを作った。これをカーボンの抵抗炉に入れて140μmφのファイバに溶融紡糸しエポキシをコートした。このファイバをγ線照射したところ 1×10^4 R/hで1時間照射した時でも50dB/cmと損失増加(λ=1.1μm)は小さかった。

以上本発明によれば放射線環境下でも損失増加の小さい光伝送用ファイバが得られる。

4 図面の簡単な説明

第1図はVADによって Ce - F - SiO_2 を作る方法を示すための図である。図中11は石英バーナー、12は火炎、13、16はガラス微粒子、14は噴出ノズル、15はキリ状水溶液、17はガラス体(スス体又は透明体)、17'はターゲット、18は流出用ガス、

-12-

19は圧縮用ガス、19'はガラス容器、19''は水溶液、19'''は導管で、Aは H_2 ガス、Bは He で希釈した SiO_2 ガス、Cは O_2 ガスである。

代理人 弁理士 上代哲司

第1図

